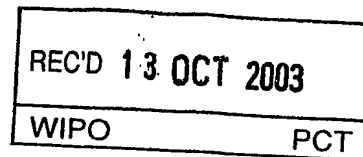


Rec'd PCT/PTO 14 FEB 2005
PCT/EP 03 / 08 855

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 37 186.5

Anmeldetag: 14. August 2002

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verfahren zum Aufhellen synthetischer Fasern und
Kunststoffe mit granulierten optischen Aufhellern

IPC: C 08 J, C 09 B, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

Beschreibung

- 5 Verfahren zum Aufhellen synthetischer Fasern und Kunststoffe mit granulierten optischen Aufhellern

10 Granulierte, nicht staubende und rieselfähige nichtionische optische Aufheller für Kunststoffe sind in DE 101 14 696.5-44 beschrieben. Dabei wird die Granulatform des Aufhellers durch eine Belegung des Aufhellerpulvers mit wachsartigen Stoffen erzielt.

DE 26 56 406 beschreibt die Herstellung von staubarmen, bevorzugt wasserlöslichen optischen Aufhellern durch Zugabe von Staubbindemittel, wobei nichtstaubende Mischungen entstehen. DE 39 10 275 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffpellets, wobei das Farbstoffpulver mit einem Wassergehalt von 10 bis 15 Gew.-% einer Strangpressagglomeration unterworfen wird. Auch gemäß US 3,583,877 muss bei der Herstellung von basischen Farbstoffgranulaten ein Lösemittel zusammen mit einem unlöslichen Additiv, beispielsweise ein Wachs, hinzugegeben werden. Ebenso muss bei den in EP 264 049, EP 115 634 oder EP 612 557 beschriebenen Verfahren in Gegenwart von Hilfsstoffen gearbeitet werden. WO 99/05226 beschreibt die Granulierung von wasserlöslichen Farbstoffen oder optischen Aufhellern in Gegenwart eines Extenders oder anderen Additiven.

25 Auf diese Art und Weise hergestellte Granulate können jedoch bei der Spinnfaseraufhellung von PES oder PA nicht unbedenklich verwendet werden, da die anhaftenden Additive zu Problemen beim Verspinnen der Fäden führen oder die Laufeigenschaften des versponnenen Fadens beeinträchtigen werden können. Auch bei der Recyclisierung von Ethylenglycol kann es zu unerwünschten Nebeneffekten kommen, so z.B. wenn wachsartige Substanzen aufräumen und die Qualität des Ethylenglykols beeinträchtigen. Darüber hinaus kann es bei der hohen Temperaturbelastung während der Faserherstellung oder Verspinnung zu Vergilbungserscheinungen der Faser mit reduzierten Weißeffekten kommen.

30

Aus diesen Gründen wurden bisher bei der Faseraufhellung von PET und PA während der Faserproduktion nur Pulverprodukte eingesetzt, welche jedoch nicht fließfähig sind und beim Chargieren zur Staubbildung neigen. Die damit verbundenen ökologischen und toxikologischen Nachteile solcher Stäube sind

5 bekannt. Auch kann es beim Dosieren solcher Pulver zu Klumpenbildung und Anbacken an den Gefäßwandungen kommen. Für Dosieranlagen sind Granulate oder Pellets besser geeignet, da sie ein gutes Fließverhalten aufweisen. In der Praxis kennt man die Dosierung mittels Masterbatch, wobei der optische Aufheller im Polyester oder Kunststoff in hohen Konzentrationen (bis zu 30 %) verteilt ist. Die
10 Herstellung solcher Masterbatche ist jedoch sehr kostenaufwendig und ist ebenfalls mit den oben erwähnte öko-toxikologischen Problemen behaftet. Außerdem soll sich ein Aufhellergranulat in Ethylenglycol gut redispergieren, wenn anlagebedingt der Einsatz einer Ethylenglykol/Aufhellerdispersion gefordert wird.

15 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man synthetische Fasern und Kunststoffe mit Hilfe von granulierten optischen Aufhellern aufhellen kann, die erhalten werden indem man ein Aufhellerpulver unter erhöhtem Druck verpresst und anschließend zerkleinert.

20 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Aufhellen von synthetischen Fasern und Kunststoffen, das darin besteht, dass man einen granulierten optischen Aufheller in die synthetischen Fasern oder Kunststoffe einarbeitet, wobei der granulierten optische Aufheller erhalten wird durch Kompaktierung eines optischen Aufhellers in Pulverform in einer Druckkompaktierungsmaschine unter einem Druck
25 von 3 bis 50 kNewton/cm Rohrlänge und anschließende Zerkleinerung des erhaltenen Kompaktats.

Die Herstellung der granulierten optischen Aufheller erfolgt durch Kompaktierung in herkömmlichen Druckkompaktierungsmaschinen zwischen Walzen oder anderen
30 Pressaggregaten wie z.B. Strangpressaggregaten vorzugsweise bei den sich unter den Druckbedingungen einstellenden Temperaturen und unter einem Druck von 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 35 kNewton/cm Rohrlänge. Die dabei entstehenden Platten oder Strängen werden anschließend durch eine Zerkleinerungsvorrichtung

auf eine gewünschte Größe gebracht. Im Falle einer Kompaktierung mittels Druckwalzen wird der optische Aufheller über Schnecken auf die Walzen befördert, so dass eine Vorkompaktierung in der Schnecke erfolgt und die Endkompaktierung zwischen den Druckwalzen durchgeführt wird. Die Kompaktierungstemperatur wird
5 ohne äußere Temperaturzuführung erreicht und kann zwischen 15 und 60°C liegen, vorzugsweise zwischen 20 und 40°C. Je nach Bedarf kann die Kompaktierung unter Stickstoff oder Vakuum mit oder ohne Rollenkühlung durchgeführt werden. Die durch die Kompaktierung erhaltenen Stränge, Schnecken oder Platten werden nach üblichen Verfahren auf die gewünschte Größe zerkleinert und die erhaltenen
10 Granulate von Über- oder Untergrößen durch einen Siebprozess mit 2 oder mehr Sieben befreit. Die bevorzugten kompaktierten Granulate weisen einen Durchmesser von vorzugsweise 0,3 - 3 mm auf. Aber auch Granulate mit kleinerem oder größerem Durchmesser können in ihren Eigenschaften den gewünschten Anforderungen entsprechen. Die abgesiebten Über- oder Untergrößen werden dem
15 Granulierungsprozess erneut zugegeben.

Die kompaktierende Granulierung kann mit handelsüblichen Granuliermaschinen durchgeführt werden (z.B. Kompaktor Baureihe K von BEPEX GmbH in Leingarten oder Granulator WP 50/75, WP 17V Pharma oder WP 50/250 von Alexanderwerk
20 AG in Remscheid).

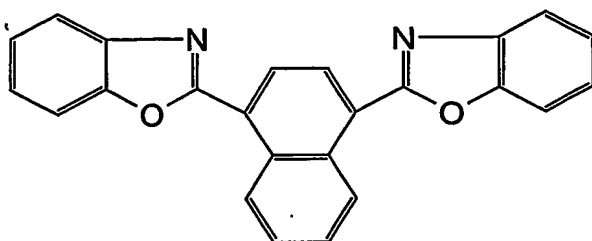
Die so erhaltenen Granulate zeichnen sich durch ein staubfreies Verhalten aus, sind gut rieselfähig und stabil auch während längerer Transportzeiten. Ferner neigen die erfindungsgemäßen Granulate beim Dosieren nicht zu Verbackungen und
25 Verklumpungen was den Verarbeitungsprozess deutlich erleichtert. Darüber hinaus zeigte sich, dass die erfindungsgemäßen Granulate durch Einrühren in z.B. Ethylenglykol wieder gut redispergierbar sind. Diese Dispersionen sind gut pumpbar und können so während der Polyesterfaserherstellung zudosiert werden.

30 Erfindungsgemäß können nach diesem Verfahren alle nichtionischen optischen Aufheller granuliert werden. Diese Granulate werden zum Aufhellen von vollsynthetischen organischen Polymeren (Kunststoffe und Kunstfasern) verwendet. Die optischen Aufheller sind unabhängig von der chemischen Struktur, dadurch

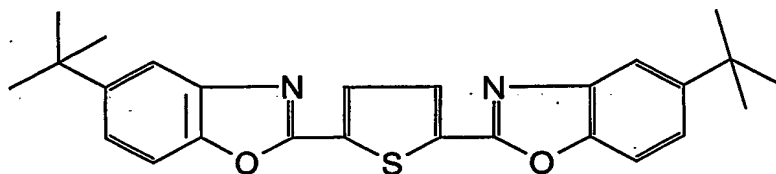
gekennzeichnet, dass sie im Bereich von 260 bis 400 nm absorbieren und im sichtbaren Spektrum von 400 bis 450 nm emittieren. Bevorzugte optische Aufheller sind solche aus der Gruppe der Benzoxazole, Thiophene, Stilbene oder Pyrazoline und Coumarine. Besonders bevorzugte optische Aufheller werden durch die

5 Formeln 1 bis 5 wiedergegeben:

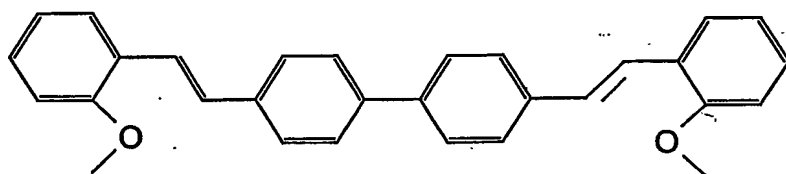
R = H und/oder CH₃



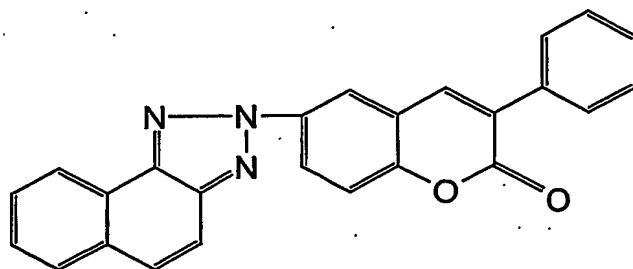
(1)



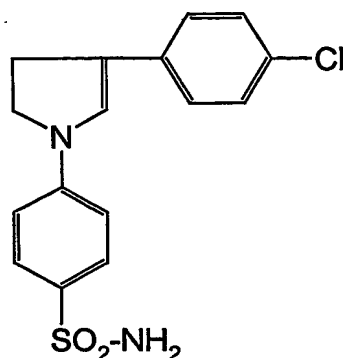
(2)



(3)



(4)



(5)

Die Mengen an optischen Aufhellern, bezogen auf den aufzuhellenden Kunststoff, betragen normalerweise zwischen 1 und 1.000 ppm, abhängig vom Kunststoff oder der Kunstfaser und dem zu erzielendem Weißgrad. Höhere Mengen sind im Einzelfall möglich. Bei der Herstellung von Vorabkonzentraten können auch Mengen von 0,1 - 30 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kunststoffes oder der Kunstfaser, eingesetzt werden. Die optischen Aufheller können einzeln oder in Mischung zur Anwendung gelangen. Dabei können sich auch synergistische Effekte ergeben. Auch können die optischen Aufheller gemeinsam mit Nuancierfarbstoffen granuliert werden. Selbstverständlich können auch Abmischungen von Aufhellergranulaten mit Additiven, die bei der Einarbeitung oder Weiterverarbeitung des Kunststoffes oder der Faser nicht stören, z.B. Abmischungen mit Faser- oder Kunststoffschutzmitteln, granuliert werden. Die Granulate können zum Aufhellen von hochmolekularen organischen Materialien eingesetzt werden. Diese können natürlicher oder synthetischer Herkunft sein. Es kann sich z.B. um Naturharze, trocknende Öle oder Kautschuk oder um abgewandelte Naturstoffe handeln, wie z.B. Chlorkautschuk, Zellosederivate. Bevorzugt dienen die erfindungsgemäßen Granulate zum Aufhellen von Polymeren, die durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition hergestellt sind. Aus der Klasse, der durch Polymerisation hergestellten Kunststoffe, seien besonders folgende genannt: Polyolefine wie z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, substituierte Polyolefine wie z.B. Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylacetale, Polyacrylnitril, Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure bzw. deren Ester, oder Polybutadiene sowie Copolymerisate davon. Aus der Klasse, der durch Polyaddition und Polykondensation hergestellten Kunststoffe, seien genannt: Polyester, Polyamide, Polyimide, Polycarbonate, Polyurethane, Polyether,

Polyacetale sowie Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen oder Harnstoff, Thioharnstoff, oder Melamin.

- Das genannte hochmolekulare Material kann einzeln oder in Mischung in Form von Kunststoffmassen oder Schmelzen vorliegen. Man kann aber auch das erfindungsgemäße Granulat den jeweils zugrunde liegenden Monomeren zugeben und anschließend die Polymerisation durchführen. Besonders bevorzugt eignen sich die erfindungsgemäßen Granulate zum Aufhellen von Polyester.
- Bei der Polyesterfaseraufhellung kann der optische Aufheller bei der Um- oder Veresterung, während der Polykondensation oder vor dem Verspinnen zudosiert werden. Die Dosierung des Aufhellers erfolgt beispielsweise in ethylenglykolischer Dispersion oder als Pulver oder als Masterbatch. Wird z.B. der optische Aufheller kurz vor dem Verspinnen über eine Dosiereinrichtung (hopper) dem mit den getrockneten PET Pellets versehenen Mischaggregat zugegeben, so kann es der Dosierung von Pulver im hopper (z.B. Tamaki Blender Model 80 D-LC-7K) zu Blockierungen kommen was zur Unterbrechung des Dosiervorganges führt. Dieses Problem lässt sich durch die Verwendung von Pellets oder Granulaten vermeiden. Soll der optische Aufheller in einer ethylenglykolischer Dispersion in die Veresterung, Umesterung oder in die Polykondensation zugegeben werden, lassen sich die Aufhellergranulate durch Umrühren z.B. in einer 15 %igen Aufhellereinstellung gut redispergieren.

Beispiel 1

- 100 Teile eines Aufhellers der Formel 1 in Pulverform wurden in einer Kompaktier/Granuliertmaschine WP 50/75 (Rollenlänge 75 mm, Rollendurchmesser 152 mm) bei einem Rollendruck von 16 kNewton/cmRL und einer Drehgeschwindigkeit von 8 UpM gepresst. Man erhielt einen 2 mm dicken Pressling, welcher granuliert wurde und zu Pellets mit einem Durchmesser von 0,6 - 2 mm führt. Der Rollendurchsatz betrug 31 kg/h, der Ausstoß an Produkt mit 0,6 - 2 mm Durchmesser nach Siebung betrug 85 %. Ca. 4,6 kg wurden der Kompaktierung wieder zugeführt. Das erhaltene Granulat ist gut rieselfähig und staubfrei. Das Staubverhalten des Granulates wurde mit Hilfe eines

Sedimentationsstaubmessgerätes fotometrisch ermittelt. Die Staubzahl betrug 1. Die dem Granulat zugrunde liegende pulverförmige Substanz des Aufhellers der Formel 1 besitzt eine Staubzahl von 13. (1 = nicht staubend, 16 = stark staubend)

5 Darüber hinaus lässt sich das Granulat in Ethylenglykol durch einfaches Rühren gut redispergieren.

Beispiel 2

1.000 g Dimethylterephthalat (DMT)

720 g Ethylenglykol

0,23 g Mangan(II)acetat

wurden in einen 2 l Kolben, ausgerüstet mit einem VA-Rührer, einer 20 cm Füllkörperkolonne und einem Kühlersystem, eingetragen. Das Heizbad wurde auf 160°C erhitzt, nach dem Schmelzen des DMT wurde der Rührer gestartet und die Apparatur mit einem N₂-Strom gespült.

15 Nach dem Beginn der Abdestillation des Methanols wurde die Temperatur alle 15 Minuten um je 10°C bis auf 230 - 235°C gesteigert und auf diesem Niveau gehalten, bis alles Methanol abdestilliert war.

Anschließend wurden

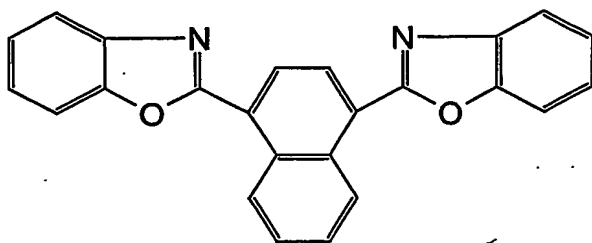
0,3 g Sb₂O₃

0,09 g H₃PO₃

4,0 g TiO₂ (A-Type)

und 0,1 g des granulierten Aufhellers der Formel:

20



(1)

dispergiert in Ethylenglykol in den 2 l Kolben hineingegeben, der mit einem Kondensator für die Glykoldestillation und mit einer Vakuumpumpe versehen war. Die Dispergierung erhielt man durch Umrühren der Mischung bei Raumtemperatur während 15 Minuten. Die Badtemperatur wurde auf 250°C erhöht und der Kolben mit reinem Stickstoff gespült. Sobald die Viskosität des Kolbeninhaltes es erlaubte, wurde mit dem Rühren begonnen.

Nach dem vollständigen Aufschmelzen des Umesterungsproduktes wurde der N₂-Strom unterbrochen und folgendes Polykondensationsprogramm begonnen.

10

15 min bei 790 mbar

15 min bei 520 mbar

15 min bei 250 mbar

15 min bei 130 mbar

15 min bei 55 mbar

15 min bei 12 mbar

Dieser Vorgang wurde durch Temperaturerhöhung auf 250 - 270°C unter einem Vakuum von mind. 0,013 mbar ergänzt, wobei die Rührergeschwindigkeit mit 180 U/min konstant gehalten wurde. Nachdem die gewünschte Viskosität erreicht war, wurde das Heizsystem entfernt und der Kolben, welcher beim Abkühlen gesprengt wurde, dementsprechend geschützt.

Die Polyestermasse wurde hydraulisch gebrochen und nach CO₂-Kühlung gemahlen. Das Material wurde 5 h bei 120°C getrocknet und versponnen. Man erhielt eine homogen aufgehellte Faser mit ausgezeichneten Weißeffekten.

Beispiel 3

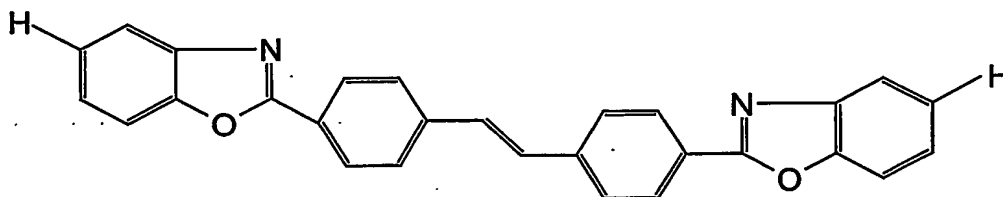
Es wurde wie bei Beispiel 2 gearbeitet. An Stelle des granulierten optischen Aufhellers der Formel 1 wurde jedoch eine herkömmliche Pulversion verwendet. Beim Öffnen des Vorratsgefäßes und bei der Entnahme des Aufhellers kam es zur unerwünschten Staubbildung. Die Weißeffekte sind identisch mit denjenigen von Beispiel 1.

Beispiel 4

Es wurde wie bei Beispiel 2 gearbeitet. Der granuliert optische Aufheller der Formel 1 wurde jedoch problemlos ohne Staubbildung zusammen mit dem Ethylenglykol der Umesterung zugegeben. Es wurden gleichmäßig aufgehellte Fasern erhalten, welche beweisen, dass auch hier eine homogene Verteilung des Granulates erfolgt.

Beispiel 5

Es wurde wie bei Beispiel 2 gearbeitet. Als Aufheller wurde jedoch ein Granulat des Aufhellers der Formel 6 eingesetzt. Die Dosierung erfolgte ohne Staubbildung und es wurden homogene Aufhelleffekte erhalten.



(6)

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufhellen von synthetischen Fasern und Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man einen granulierten optischen Aufheller in die
5 synthetischen Fasern oder Kunststoffe einarbeitet, wobei der granuliert optische Aufheller erhalten wird durch Kompaktierung eines optischen Aufhellers in Pulverform in einer Druckkompaktierungsmaschine unter einem Druck von 3 bis 50 kNewton/cm Rohrlänge und anschließende Zerkleinerung des erhaltenen Kompaktats.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen optischen Aufheller in granulierter Form einarbeitet, der im Bereich von 260 bis 400 nm absorbiert und im sichtbaren Spektrum bei 400 bis 450 emmitiert.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den granulierten optischen Aufheller den Monomeren, welche den synthetischen Fasern oder Kunststoffen zu Grunde liegen, zugibt und anschließend die Polymerisation durchführt.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen granulierten optischen Aufheller einsetzt, der einen Nuancierfarbstoff enthält.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man granuliert optische Aufheller einsetzt, die aus einer Mischung mehrerer optischer Aufheller bestehen.

Zusammenfassung

Verfahren zum Aufhellen von synthetischen Fasern und Kunststoffen mit granulierten optischen Aufhellern

5

Ein Verfahren zum Aufhellen von synthetischen Fasern und Kunststoffen wurde gefunden. Dieses Verfahren besteht darin, dass man einen granulierten optischen Aufheller in die synthetischen Fasern oder Kunststoffe einarbeitet, wobei der granuliert optische Aufheller erhalten wird durch Kompaktierung eines optischen

10 Aufhellers in Pulverform in einer Druckkompaktierungsmaschine unter einem Druck von 3 bis 50 kNewton/cm Rohrlänge und anschließende Zerkleinerung des erhaltenen Kompaktats.